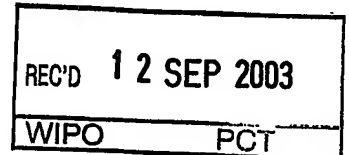


日 本 国 特 許 庁 25.08.03
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月30日



出 願 番 号
Application Number: 特願2002-253210
[ST.10/C]: [JP2002-253210]

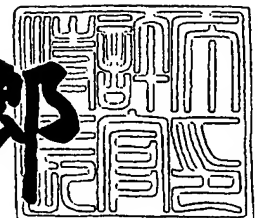
出 願 人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3028563

【書類名】 特許願
【整理番号】 P154743
【提出日】 平成14年 8月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07F 9/6574
C07F 9/6578
C08K 5/527
C08L 23/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業
株式会社内

【氏名】 肥後 睦子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業
株式会社内

【氏名】 田中 正章

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業
株式会社内

【氏名】 阿波 秀明

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

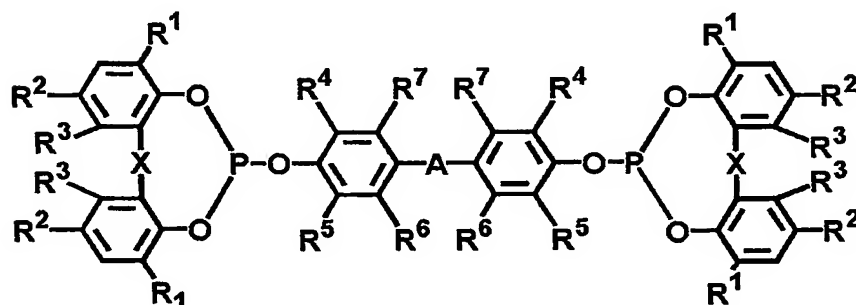
【発明の名称】 亜リン酸エステル類、その製造法及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式（I）で示される亜リン酸エステル類。

【化1】



(I)

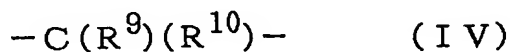
〔式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、又はフェニル基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、フェニル基、炭素数1～8のアルキルオキシ基又はハロゲン原子を表す。

但し、上記式（I）における4個の R^1 は互いに同一でもよく、異なってもよい。式（I）における4個の R^2 は互いに同一でもよく、異なってもよい。式（I）における4個の R^3 は互いに同一でもよく、異なってもよい。

又、上記式（I）における2個の R^4 は互いに同一でもよく、異なってもよい。式（I）における2個の R^5 は互いに同一でもよく、異なってもよい。式（I）における2個の R^6 は互いに同一でもよく、異なってもよい。式（I）における2個の R^7 は互いに同一でもよく、異なってもよい。

Xは単結合、硫黄原子又は $-CHR^8-$ 基を表し、 R^8 は水素原子、炭素数1～8のアルキル基又は炭素数5～8のシクロアルキル基を表す。

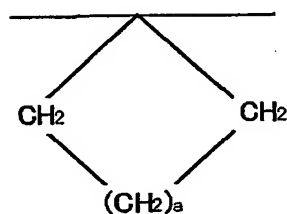
Aは単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、スルフィニル基、カルボニル基、フェニル基、下式 (IV)



(式中、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、フェニル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、又は炭素数5～8のアルキルシクロアルキル基を表す。)

で示される基、二環炭化水素型モノテルペン残基、又は下式 (V)

【化2】



(V)

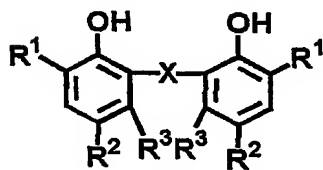
(式中、 a は2～5の整数を表す。)

で示される飽和炭化水素環を有する二価基を表す。但し、上記の飽和炭化水素環は炭素数1～8のアルキル基で置換されていてもよく、又、1～2個のベンゼン環と縮環していてもよい。]

【請求項2】

一般式 (II)

【化3】

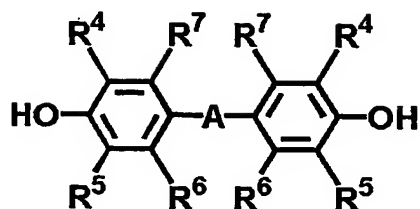


(II)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び X は請求項1と同じ意味を表す。)

で示されるビスフェノール化合物と、三ハロゲン化リンと、下記一般式(III)

【化 4】



(III)

(式中、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びAは、請求項1と同じ意味を表す。)

で示されるジスフェノール化合物とを反応させることを特徴とする請求項1に記載の亜リン酸エステル類の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載の亜リン酸エステル類を含有することを特徴とする有機材料用安定剤。

【請求項4】

有機材料が、熱可塑性樹脂である請求項3に記載の安定剤。

【請求項5】

熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン又はエンジニアリングプラスチックである請求項4に記載の安定剤。

【請求項6】

有機材料に請求項1に記載の亜リン酸エステル類を含有せしめることを特徴とする有機材料の安定化方法。

【請求項7】

有機材料が、熱可塑性樹脂である請求項6に記載の安定化方法。

【請求項8】

熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン又はエンジニアリングプラスチックである請求項7に記載の安定化方法。

【請求項9】

有機材料に請求項1に記載の亜リン酸エステル類を含有させてなる安定化された有機材料組成物。

【請求項10】

有機材料が、熱可塑性樹脂である請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 1 1】

熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン又はエンジニアリングプラスチックである請求項 1 0 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な亜リン酸エステル類、その製造法及びその有機材料用安定剤としての用途に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、天然又は合成ゴム、鉱油、潤滑油、接着剤、塗料などの有機材料は、製造時、加工時さらには使用時に、熱や酸素などの作用により劣化し、分子切断や分子架橋といった現象に起因する有機材料の強度物性の低下、流れ性の変化、着色、表面物性の低下等を伴い、商品価値が著しく損なわれることが知られている。このような熱および酸化劣化といった問題を解決する目的で、従来からリン系酸化防止剤などを含有せしめることにより、有機材料を安定化することが知られている。

【0 0 0 3】

リン系酸化防止剤としては、例えば、置換アリール基と 1 個の環状亜リン酸エステル基とがカルボニル基又はアルキレン基等の二価基で結合された環状亜リン酸エステル類が提案されている（特開平10-273494号公報参照）。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平10-273494号公報記載の環状亜リン酸エステル類はそれ自身加水分解されやすく、保管時の加水分解等によって有機材料の加工安定性効果にバラツキを生じ、安定した品質の有機材料が得られないという問題があった。更に、上記環状亜リン酸エステル類は、それが加水分解されて生成する亜リン酸等によって有機材料を加工する際に使用する機器の金属材質を腐食するという

別の問題があった。

本発明の目的は、有機材料の安定剤として用いた際に、それ自身加水分解されにくく、安定化効果や耐熱向上性等に優れた安定剤を提供することである。

【0005】

本発明者らは、加水分解されにくく、且つ熱劣化、酸化劣化や耐熱性をより一層向上させた有機材料の安定剤を開発すべく鋭意検討を重ねた結果、2個の環状亜リン酸エステル基が二価のビスフェノール残基にそれぞれ結合した特定の亜リン酸エステル類が上記目的を達成することを見出して、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、

(イ) 下記一般式 (I) で示される亜リン酸エステル類、

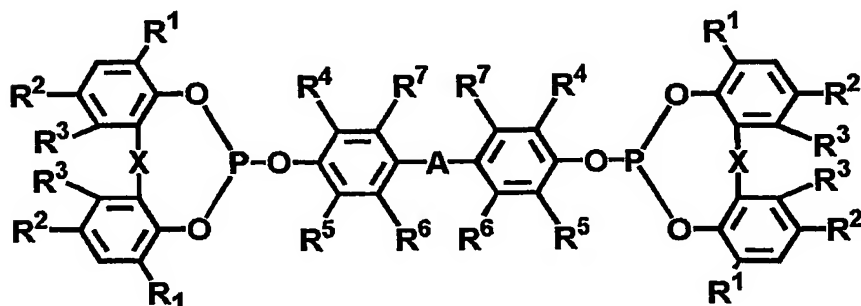
(ロ) 下記一般式 (II) で示されるビスフェノール化合物と、三ハロゲン化リンと、下記一般式 (III) で示されるジスフェノール化合物とを反応させることを特徴とする上記 (イ) の亜リン酸エステル類の製造方法、及び

(ハ) 上記 (イ) の亜リン酸エステル類を含有することを特徴とする有機材料用安定剤

を提供するものである。

【0007】

【化5】



(I)

【0008】

[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、

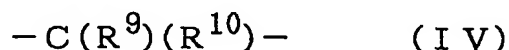
炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 7～12 のアラルキル基、又はフェニル基を表し、 R^3 は水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基を表す。 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 7～12 のアラルキル基、フェニル基、炭素数 1～8 のアルキルオキシ基又はハロゲン原子を表す。

但し、上記式 (I) における 4 個の R^1 は互いに同一でもよく、異なっているもよい。式 (I) における 4 個の R^2 は互いに同一でもよく、異なっているもよい。式 (I) における 4 個の R^3 は互いに同一でもよく、異なっているもよい。

又、上記式 (I) における 2 個の R^4 は互いに同一でもよく、異なっているもよい。式 (I) における 2 個の R^5 は互いに同一でもよく、異なっているもよい。式 (I) における 2 個の R^6 は互いに同一でもよく、異なっているもよい。式 (I) における 2 個の R^7 は互いに同一でもよく、異なっているもよい。

X は単結合、硫黄原子又は $-CHR^8-$ 基を表し、 R^8 は水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基又は炭素数 5～8 のシクロアルキル基を表す。

A は単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、スルフィニル基、カルボニル基、フェニル基、下式 (IV)

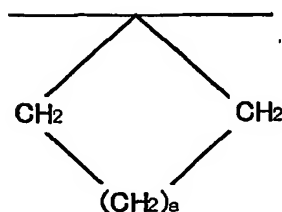


(式中、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、フェニル基、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、又は炭素数 5～8 のアルキルシクロアルキル基を表す。)

で示される基、二環炭化水素型モノテルペン残基、又は下式 (V)

【0009】

【化 6】



(V)

【0010】

(式中、 a は 2～5 の整数を表す。)

で示される飽和炭化水素環を有する二価基を表す。但し、上記の飽和炭化水素環は炭素数 1～8 のアルキル基で置換されていてもよく、又、1～2 個のベンゼン環と縮環していてもよい。]

以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の亜リン酸エステル類 (I) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 6～12 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 7～12 のアラルキル基又はフェニル基を表す。

上記の炭素数 1～8 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*iso*-オクチル、*t*-オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。

上記の炭素数 5～8 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等が挙げられる。

上記の炭素数 6～12 のアルキルシクロアルキル基としては、例えば、1-メチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-メチル-4-*iso*-プロピルシクロヘキシル等が挙げられる。

上記の炭素数 7～12 のアラルキル基としては、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル等が挙げられる。

【0012】

上記の R^1 としては、*t*-ブチル、*t*-ペンチル、*t*-オクチル等の *t*-アルキル基、又はシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル等の置換若しくは無置換のシクロヘキシル基が好ましい。上記 R^2 としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-ペンチル等の炭素数 1～5 のアルキル基が好ましく、メチル、*t*-ブチル、*t*-ペンチルが特に好まし

い。

【0013】

上記の R^3 は、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を表す。炭素数1～8のアルキル基としては、例えば前記の R^1 及び R^2 と同じ基が挙げられる。 R^3 としては、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

【0014】

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基、フェニル基、炭素数1～8のアルキルオキシ基又はハロゲン原子を表す。

炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数6～12のアルキルシクロアルキル基、炭素数7～12のアラルキル基としては、例えば前記 R^1 及び R^2 と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アラルキル基が挙げられる。

炭素数1～8のアルキルオキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*iso*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*t*-ペンチルオキシ等が挙げられる。

R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 としては、水素原子、又は炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

【0015】

上記の X は、単結合、硫黄原子又は $-CHR^8-$ を表す。 $-CHR^8-$ は、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数1～8のアルキルが置換されたメチレン基、又は炭素数5～8のシクロアルキルが置換されたメチレン基を表す。

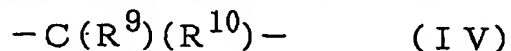
上記のメチレン基に置換している炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基としては、それぞれ、前記 R^1 及び R^2 と同様のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられる。

X としては、単結合、無置換のメチレン基、又はメチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル若しくは*t*-ブチル等が置換したメチレン

基が好ましい。

【0016】

上記のAは、単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、スルフィニル基、カルボニル基、フェニル基、下式 (IV)

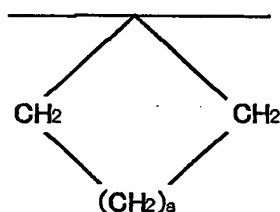


[式中、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に水素原子、フェニル基、炭素数1～8のアルキル基、炭素数5～8のシクロアルキル基、又は炭素数5～8のアルキルシクロアルキル基を表す。]

で示される基、ボルニレン等の二環炭化水素型モノテルペン残基、又は下式 (V)

【0017】

【化7】



(V)

【0018】

(式中、aは2～5の整数を表す。)

で示される飽和炭化水素環を有する二価基を表す。但し、上記の飽和炭化水素環は炭素数1～8のアルキル基で置換されていてもよく、又、1～2個のベンゼン環と縮環していてもよい。

R^9 及び R^{10} で表される炭素数1～8のアルキル基、炭素原子数5～8のシクロアルキル基、炭素数5～8のアルキルシクロアルキル基としては、それぞれ前記 R^1 及び R^2 と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基が挙げられる。

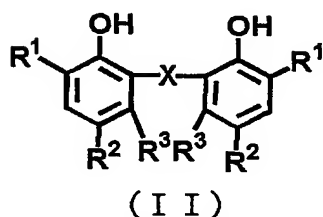
Aとしては、単結合、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、スルフィニル基、カルボニル基、フェニル基又はイソプロピリデン基が好ましい。

【0019】

亜リン酸エステル類 (I) は、例えば、一般式 (II)

【0020】

【化8】



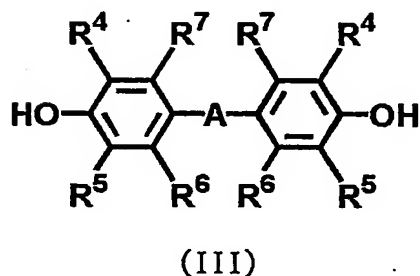
【0021】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及びXは、前記と同じ意味を有する。)

で示されるビスフェノール化合物と、三ハロゲン化リンと、一般式(III)

【0022】

【化9】



【0023】

(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及びAは前記と同じ意味を有する。)

で示されるジスフェノール化合物とを反応させることにより、製造することができる。

【0024】

ここで用いられる三ハロゲン化リンとしては、例えば、三塩化リン、三臭化リン等が挙げられる。とりわけ三塩化リンが好ましく用いられる。

【0025】

ビスフェノール化合物 (II) と三ハロゲン化リンとジスフェノール化合物 (III) とを反応させるにあたっては、例えばアミン類、ピリジン類、ピロリジン類、アミド類等の脱ハロゲン化水素剤、アルカリ金属の水酸化物又はアルカリ土類

金属の水酸化物を共存させることにより、反応を促進させることもできる。

上記アミン類は、一級アミン、二級アミン又は三級アミンのいずれでもよく、例えば、*t*-ブチルアミン、*t*-ペンチルアミン、*t*-ヘキシルアミン、*t*-オクチルアミン、ジ-*t*-ブチルアミン、ジ-*t*-ペンチルアミン、ジ-*t*-ヘキシルアミン、ジ-*t*-オクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルアニリン等が挙げられる。アミン類としては、トリエチルアミンが好ましい。

上記ピリジン類としては、例えば、ピリジン、ピコリン等が挙げられ、ピリジンが好ましい。上記ピロリジン類としては、例えば1-メチル-2-ピロリジン等が挙げられる。

上記アミド類としては、例えば*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等が挙げられ、*N,N*-ジメチルホルムアミドが好ましい。

アルカリ金属の水酸化物又はアルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム等が挙げられ、水酸化ナトリウムが好ましい。

【0026】

ビスフェノール化合物 (I I) と三ハロゲン化リンとジスフェノール化合物 (I II) との反応は、好ましくは有機溶媒中で行われる。上記有機溶媒としては、反応を阻害しないものであればよく、例えば、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、含酸素系炭化水素、ハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

上記芳香族炭化水素としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。上記の脂肪族炭化水素としては、例えば*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等が挙げられる。上記の含酸素系炭化水素としては、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。上記のハロゲン化炭化水素としては、例えばクロロホルム、四塩化炭素、モノクロルベンゼン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。

これらの有機溶媒の中でも、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、クロロホルム、ジク

ロロメタン等が好ましく使用される。

【 0 0 2 7 】

反応方法としては、好ましくは、ビスフェノール化合物 (II) と三ハロゲン化リンとを反応させ、次いで、得られた中間生成物にジスフェノール化合物 (III) を反応させる二段反応法が採用される。

二段反応法の場合には、三ハロゲン化リンは、ビスフェノール化合物 (II) に対して 1 ～ 1.1 モル倍程度用いるのが好ましく、1 ～ 1.05 モル倍程度用いるのがより好ましい。

アミン類、ピリジン類、ピロリジン類、アミド類等の脱ハロゲン化水素剤を用いる場合には、その使用量は、上記の三ハロゲン化リンに対して 0.05 ～ 2.4 モル倍程度用いるのが好ましく、2 ～ 2.1 モル倍程度用いるのがより好ましい。

ビスフェノール化合物 (II) と三ハロゲン化リンとの反応は、好ましくは 0 ～ 200℃ 程度で実施される。この反応により生成した中間生成物 (ハロゲノホスファイト) を単離してから次の反応に供してもよいが、好ましくは反応混合物のままジスフェノール化合物 (III) との反応に供される。

【 0 0 2 8 】

ジスフェノール化合物 (III) との反応にあたっては、上記化合物 (III) を、ビスフェノール化合物 (II) に対して、好ましくは 0.5 ～ 0.6 モル倍程度用いる。

この反応においても、脱ハロゲン化水素剤を用いることができ、その場合の脱ハロゲン化水素剤の使用量は、ジスフェノール化合物 (III) に対して、0.05 ～ 1.2 モル倍程度が好ましい。このときの脱ハロゲン化水素剤の量は、最初の反応で脱ハロゲン化水素剤を過剰に用いた場合は、残存する脱ハロゲン化水素剤を含めて計算する。

この際の反応温度は、好ましくは 0 ～ 200℃ 程度である。

【 0 0 2 9 】

反応終了後、脱ハロゲン化水素剤を用いた場合には、脱ハロゲン化水素剤由来の生成物 (ハロゲン化水素酸塩) を除去し、さらに溶媒を除去した後、例えば晶析やカラムクロマトグラフィーのような適当な後処理を施すことによって、本発明の亜リン酸エステル類 (I) を得ることができる。

【0030】

亜リン酸エステル類 (I) の原料であるビスフェノール化合物 (II) は、公知の方法、例えば特開昭52-122350号公報、米国特許第2,538,355号明細書、特公平2-47451号公報に記載された方法等に準拠して、アルキルフェノール類を縮合させることにより製造することができる。上記ビスフェノール化合物 (II) は市販品を用いてもよい。

【0031】

ビスフェノール化合物 (II) としては、例えば、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-n-プロピル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-iso-プロピル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-n-ブチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-iso-ブチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-t-ペンチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-ノニル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-t-オクチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ペンチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-オクチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ペンチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-ノニル-6-(α -メチルペンジル)フェノール]、2,2'-メチレンビス[4-ノニル-6-(α , α -ジメチルペンジル)フェノール]、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-ブチルフェノール)、

【0032】

2,2'-エチリデンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-n-プロピル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-iso-プロピル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-n-ブチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-iso-ブチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-t-ペ

ンチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-ノニル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-t-オクチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-t-ペンチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-エチリデンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-メチル-6-t-オクチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ペンチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス[4-ノニル-6-(α -メチルベンジル)フェノール]、2,2'-エチリデンビス[4-ノニル-6-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール]、2,2'-プロピリデンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、

【 0 0 3 3 】

2,2'-プロピリデンビス(4-n-プロピル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-iso-プロピル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-n-ブチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-iso-ブチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-t-ペンチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-ノニル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-t-オクチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-メチル-6-t-ペンチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-プロピリデンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4-メチル-6-t-オクチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス(4,6-ジ-t-ペンチルフェノール)、2,2'-プロピリデンビス[4-ノニル-6-(α -メチルベンジル)フェノール]、2,2'-プロピリデンビス[4-ノニル-6-(α , α -ジメチルベンジル)フェノール]、2,2'-ブチリデンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-ブチリデンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、

【 0 0 3 4 】

2,2'-ブチリデンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]
 、2,2'-ブチリデンビス(4,6-ジ-t-ペンチルフェノール)、2,2'-iso-ブチリデン
 ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-iso-ブチリデンビス(4-エチル-6
 -t-ブチルフェノール)、2,2'-iso-ブチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール
)、2,2'-iso-ブチリデンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'
 -iso-ブチリデンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]
 、2,2'-iso-ブチリデンビス(4,6-ジ-t-ペンチルフェノール)、2,2'-ペンチリデ
 ンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-ペンチリデンビス(4-エチル-6
 -t-ブチルフェノール)、2,2'-ペンチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)
 、2,2'-ペンチリデンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-ペン
 チリデンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-ペ
 ンチリデンビス(4,6-ジ-t-ペンチルフェノール)、ビフェニル-2,2'-ジオール、
 3,3',5,5'-テトラ-t-ブチルビフェニル-2,2'-ジオール、1,1'-ビナフチル-2,2'-
 ジオール等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

上記のジスフェノール化合物(III)は、公知の方法により製造することができる。
 ジスフェノール化合物(III)は、市販品を用いてもよい。

【 0 0 3 6 】

ジスフェノール化合物(III)としては、例えば4,4'-ビスフェノール、4,4'-
 ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシジフェニル)スルフィド、
 4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,5
 -ジエトキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4,4'
 -ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2
 ,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロ
 キシ-3,5-ジエチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-(3,5-フェニル
)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン
 、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メ
 タン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、3,3-ビス-(4-ヒドロキシフェ

ニル)ペンタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本発明の亜リン酸エステル類 (I) は、アミン類、酸結合金属塩等を含有させることにより、耐加水分解性を向上せしめることができる。

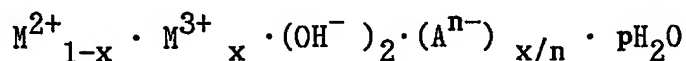
上記アミン類の代表例としては、例えば、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリ-iso-プロパノールアミン等のトリアルカノールアミン類、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジ-iso-プロパノールアミン、テトラエタノールエチレンジアミン、テトラ-iso-プロパノールエチレンジアミン等のジアルカノールアミン類、ジブチルエタノールアミン、ジブチル-iso-プロパノールアミン等のモノアルカノールアミン類、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリアジン等の芳香族アミン類、ジブチルアミン、ピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等のアルキルアミン類、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン類、又は後述するヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。

さらに、特開昭61-63686号公報に記載の長鎖脂肪族アミン、特開平6-329830号公報に記載の立体障害アミン基を含む化合物、特開平7-90270号公報に記載のヒンダードピペリジニル系光安定剤、特開平7-278164号公報に記載の有機アミン等も使用し得る。

前記のアミン類の使用量は、亜リン酸エステル類 (I) の 1 0 0 重量部当たり、好ましくは 1 ~ 2 5 重量部程度である。

【 0 0 3 8 】

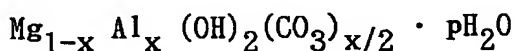
上記の酸結合金属塩としては、ハイドロタルサイト類等が挙げられる。ハイドロタルサイト類としては、例えば次式で示される複塩化合物が挙げられる。



(式中、 M^{2+} はMg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Sn又はNiを表し、 M^{3+} はAl, B又はBiを表し、nは1 ~ 4の数値を表し、xは0 ~ 0.5の数値を表し、pは0 ~ 2の数値を表す。Aⁿ⁻は価数nのアニオンを表す。)

ここで、 A^{n-} で示される価数 n のアニオンとしては、例えば OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 HCO_3^- 、 $C_6H_5COO^-$ 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $-OOC-COO^-$ 、 $(CHOHCOO)_2^{2-}$ 、 $C_2H_4(COO)_2^{2-}$ 、 $(CH_2COO)_2^{2-}$ 、 $CH_3CHOHCOO^-$ 、 SiO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-} 、 $Fe(CN)_6^{4-}$ 、 BO_3^{3-} 、 PO_3^{3-} 、 HPO_4^{2-} 等が挙げられる。

上記一般式で表される中で、特に好ましいものとしては、例えば下式で表されるハイドロタルサイト類が挙げられる。



(式中、 x 、 p は前記と同じ意味を表す)

ハイドロタルサイト類は、天然物であっても、合成品であっても良く、またその結晶構造、結晶粒子径などを問わず使用することができる。

さらに特開平6-329830号公報に記載の超微細酸化亜鉛、特開平7-278164号公報に記載の無機化合物等も使用することができる。

酸結合金属塩の亜リン酸エステル類 (I) に対する使用比率は、通常0.01~25重量%程度である。

【 0 0 3 9 】

本発明の亜リン酸エステル類 (I) は、有機材料の熱劣化および酸化劣化等に対して安定化するのに有効である。本発明により安定化することができる有機材料としては、例えば次のようなものが挙げられ、それぞれ単独のもの、あるいは二種以上の混合物を安定化することができるが、これらの有機材料に限定されるものではない。

【 0 0 4 0 】

- (1) ポリエチレン、例えば高密度ポリエチレン (HD-PE)、低密度ポリエチレン (LD-PE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、
- (2) ポリプロピレン、
- (3) メチルペンテンポリマー、
- (4) EEA (エチレン/アクリル酸エチル共重合) 樹脂、
- (5) エチレン/酢酸ビニル共重合樹脂、
- (6) ポリスチレン類、例えばポリスチレン、ポリ (p-メチルスチレン)、ポリ (α-メチルスチレン)、

- (7) A S (アクリロニトリル/スチレン共重合) 樹脂、
- (8) A B S (アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合) 樹脂、
- (9) A A S (特殊アクリルゴム/アクリロニトリル/スチレン共重合) 樹脂、
- (10) A C S (アクリロニトリル/塩素化ポリエチレン/スチレン共重合) 樹脂、

【 0 0 4 1 】

- (11) 塩素化ポリエチレン、ポリクロロブレン、塩素化ゴム、
- (12) ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、
- (13) メタクリル樹脂、
- (14) エチレン/ビニルアルコール共重合樹脂、
- (15) フッ素樹脂、
- (16) ポリアセタール、
- (17) グラフト化ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリフェニレンサルファイド樹脂、
- (18) ポリウレタン、
- (19) ポリアミド、
- (20) ポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、

【 0 0 4 2 】

- (21) ポリカーボネート、
- (22) ポリアクリレート、
- (23) ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、
- (24) 芳香族ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂、
- (25) エポキシ樹脂、
- (26) ジアリルフタレートプレポリマー、
- (27) シリコーン樹脂、
- (28) 不飽和ポリエステル樹脂、
- (29) アクリル変性ベンゾグアナミン樹脂、
- (30) ベンゾグアナミン/メラミン樹脂、
- (31) ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂、

【0043】

- (32) ポリブタジエン、
- (33) 1, 2-ポリブタジエン、
- (34) ポリイソプレン、
- (35) スチレン／ブタジエン共重合体、
- (36) ブタジエン／アクリロニトリル共重合体、
- (37) エチレン／プロピレン共重合体、
- (38) シリコーンゴム、
- (39) エピクロルヒドリンゴム、
- (40) アクリルゴム、
- (41) 天然ゴム、

【0044】

- (42) 塩素ゴム系塗料、
- (43) ポリエステル樹脂塗料、
- (44) ウレタン樹脂塗料、
- (45) エポキシ樹脂塗料、
- (46) アクリル樹脂塗料、
- (47) ビニル樹脂塗料、
- (48) アミノアルキド樹脂塗料、
- (49) アルキド樹脂塗料、
- (50) ニトロセルローズ樹脂塗料、
- (51) 油性塗料、
- (52) ワックス、
- (53) 潤滑油など。

【0045】

なかでも、熱可塑性樹脂、とりわけポリエチレン、例えばHD-PE、LD-PE、LLDPEやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、液晶ポリエステル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン等のエ

エンジニアリングプラスチック等に好ましく用いられる。

これらのポリオレフィン、特に限定はなく、例えば、ラジカル重合によって得られたものでも良く、周期表IVb、Vb、VibもしくはVIII族の金属を含有する触媒を用いる重合により製造されたものでもよい。かかる金属を含有する触媒としては、1つ以上の配位子、例えば π あるいは σ 結合によって配位する酸化物、ハロゲン化合物、アルコレート、エステル、アリアル等を有する金属錯体であってもよく、これらの錯体はそのままであっても塩化マグネシウム、塩化チタン、アルミナ、酸化ケイ素等の基材に担持されていてもよい。

ポリオレフィンとしては、例えばチーグラ-ナッタ触媒、TNZ 触媒、メタロセン触媒、フィリップス触媒等を用いて製造されたものが好ましく使用される。

またエンジニアリングプラスチックも、特に限定はなく、例えば、ポリアミド樹脂としては、ポリマー鎖にアミド結合を有するものであって、加熱溶融できるものであればよい。例えば、ジアミン類とジカルボン酸類との縮合反応、アミノカルボン酸類の縮合反応、ラクタム類の開環重合等のいずれの方法によって製造されたものでもよく、代表例としてはナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン612、ポリービスー（p-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66とナイロン6の共重合体であるナイロン66/6や、ナイロン6/12の如き共重合体等が挙げられる。

ポリエステル樹脂としては、ポリマー鎖にエステル結合を有するものであって、加熱溶融できるものであればよく、例えばジカルボン酸類とジヒドロキシ化合物との重縮合等によって得られるポリエステルが挙げられ、ホモポリエステル、コポリエステルのいずれであってもよい。

ポリカーボネート樹脂としては、ポリマー鎖にカーボネート結合を有するものであって、加熱溶融できるものであれば良く、例えば溶剤、酸受容体、分子量調整剤の存在下、芳香族ヒドロキシ化合物又はこれと少量のポリヒドロキシ化合物に、ホスゲン、ジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体を反応させることにより得られるポリカーボネートが挙げられる。ポリカーボネート樹脂は、直鎖であっても分岐であってもよく、また、共重合体であってもよい。

【 0 0 4 6 】

本発明の亜リン酸エステル類（Ⅰ）を含有せしめて有機材料を安定化する場合は、亜リン酸エステル類（Ⅰ）は、有機材料100重量部に対して好ましくは0.001～5重量部程度、より好ましくは0.005～3重量部程度、特に好ましくは0.01～1重量部程度配合される。

使用量が0.001重量部未満では安定化効果が必ずしも十分でない場合がある。使用量が5重量部を越えて配合してもそれに見合うだけの効果の向上が得られない場合があり、このときは経済性の問題がある。

【 0 0 4 7 】

本発明の亜リン酸エステル類（Ⅰ）を有機材料に含有せしめるにあたっては、必要に応じてさらに他の添加剤、例えばフェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、過氧化物スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ヒドロキシルアミン、滑剤、可塑剤、難燃剤、造核剤、金属不活性化剤、帯電防止剤、顔料、充填剤、アンチブロッキング剤、界面活性剤、加工助剤、発泡剤、乳化剤、光沢剤、ステアリン酸カルシウム、ハイドロタルサイト等の中和剤、更には9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスホフェナンスレン-10-オキシド等の着色改良剤や、米国特許4,325,853号、4,338,244号、5,175,312号、5,216,053号、5,252,643号、4,316,611号明細書、DE-A-4,316,622号、4,316,876号明細書、EP-A-589,839、591,102号明細書等に記載のベンゾフラン類、インドリン類等の補助安定剤などを含有させることもできる。これらの添加剤はもちろん、亜リン酸エステル類（Ⅰ）と同時に配合することもできるし、また亜リン酸エステル類（Ⅰ）とは別の段階で配合することもできる。

【 0 0 4 8 】

上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) アルキル化モノフェノールの例

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2-*t*-ブチル-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-*n*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-イソブチルフェノール、2,6-ジシクロペンチル-4-メチル

エノール、2-(α -メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリシクロヘキシルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシメチルフェノール、2,6-ジ-*n*-ニル-4-メチルフェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルウンデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルヘプタデシル-1'-イル)フェノール、2,4-ジメチル-6-(1'-メチルトリデシル-1'-イル)フェノールおよびそれらの混合物など。

【0049】

(2) アルキルチオメチルフェノールの例

2,4-ジオクチルチオメチル-6-*t*-ブチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,4-ジオクチルチオメチル-6-エチルフェノール、2,6-ジドデシルチオメチル-4-*n*-ニルフェノールおよびそれらの混合物など。

(3) ヒドロキノン及びアルキル化ヒドロキノンの例

2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、2,6-ジフェニル-4-オクタデシルオキシフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル ステアレート、ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) アジペートおよびそれらの混合物など。

【0050】

(4) トコフェロールの例

α -トコフェロール、 β -トコフェロール、 γ -トコフェロール、 δ -トコフェロールおよびそれらの混合物など。

(5) ヒドロキシル化チオジフェニルエーテルの例

2,2'-チオビス(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-オクチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3,6-ジ-*t*-アミルフェノール)、4,4'-(2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ジスルフィドなど。

【0051】

(6) アルキリデンビスフェノールおよびその誘導体の例

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-イソブチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(α -メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2'-メチレンビス[6-(α , α -ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、4,4'-メチレンビス(6-t-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、2,6-ビス(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェノール、1,1,3-トリス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-n-ドデシルメルカプトブタン、エチレングリコールビス[3,3-ビス-3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]ブチレート]、ビス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ジシクロペンタジエン、ビス[2-(3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-6-t-ブチル-4-メチルフェニル]テレフタレート、1,1-ビス(3,5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプトブタン、1,1,5,5-テトラ(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ペンタン、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニル アクリレート、2,4-ジ-t-ペンチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]フェニル アクリレート、およびそれらの混合物など。

【 0 0 5 2 】

(7) O-、N-およびS-ベンジル誘導体の例

3,5,3',5'-テトラ-t-ブチル-4,4'-ジヒドロキシジベンジルエーテル、オクタ

デシル-4- ヒドロキシ-3,5- ジメチルベンジルメルカプトアセテート、トリス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)アミン、ビス(4-*t*- ブチル-3- ヒドロキシ-2,6- ジメチルベンジル)ジチオテレフタレート、ビス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)スルフィド、イソオクチル-3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルメルカプトアセテートおよびそれらの混合物等。

(8) ヒドロキシベンジル化マロネート誘導体の例

ジオクタデシル-2,2- ビス(3,5- ジ-*t*- ブチル-2- ヒドロキシベンジル) マロネート、ジオクタデシル-2-(3-*t*-ブチル-4- ヒドロキシ-5- メチルベンジル) マロネート、ジドデシルメルカプトエチル-2,2- ビス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) マロネート、ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル) フェニル]-2,2-ビス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル) マロネートおよびそれらの混合物など。

(9) 芳香族ヒドロキシベンジル誘導体の例

1,3,5-トリメチル-2,4,6- トリス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,4-ビス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、2,4,6-トリス(3,5-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)フェノール、及びそれらの混合物等。

【 0 0 5 3 】

(10) トリアジン誘導体の例

2,4-ビス(*n*- オクチルチオ)-6-(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-*t*- ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4,6- ビス(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-*t*- ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2-*n*-オクチルチオ-4,6- ビス(4- ヒドロキシ-3,5- ジ-*t*- ブチルフェノキシ)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4- フェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4-*t*- ブチル-3- ヒドロキシ-2,6- ジメチルベンジル)イソシアヌレート、トリス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4,6-トリス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニルエチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニルプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(3,5- ジシクロヘキシル-4- ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-*t*-ブ

チル-4'-ヒドロキシシンナモイルオキシ)エチル]イソシアヌレート、及びそれらの混合物等。

【 0 0 5 4 】

(11)ベンジルホスホネート誘導体の例

ジメチル-3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチル-3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-3,5- ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホネート、ジオクタデシル-5-*t*- ブチル-4- ヒドロキシ-3- メチルベンジルホスホネート、3,5-ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩、及びそれらの混合物等。

(12)アシルアミノフェノール誘導体の例

4-ヒドロキシラウリル酸アニリド、4-ヒドロキシステアリン酸アニリド、オクチル-N-(3,5-ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル)カルバネート、及びそれらの混合物等。

(13) β -(3,5-ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、N,N'-ビス(ヒドロキシエチル)オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン、及びそれらの混合物等。

【 0 0 5 5 】

(14) β -(5-*t*-ブチル-4- ヒドロキシ-3- メチルフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,

9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N,N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ [2,2,2] オクタン、及びそれらの混合物等。

(15) β -(3,5-ジシクロヘキシル-4- ヒドロキシフェニル) プロピオン酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル为例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N,N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ [2,2,2] オクタン、及びそれらの混合物等。

【0056】

(16) 3,5-ジ-*t*-ブチル-4- ヒドロキシフェニル酢酸と以下の一価または多価アルコールとのエステル为例

メタノール、エタノール、オクタノール、オクタデカノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、チオエチレングリコール、スピログリコール、トリエチレングリコール、ペンタエリスリトール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、N,N'-ビス（ヒドロキシエチル）オキサミド、3-チアウンデカノール、3-チアペンタデカノール、トリメチルヘキサジオール、トリメチロールプロパン、4-ヒドロキシメチル-1-ホスファ-2,6,7-トリオキサビシクロ [2,2,2] オクタン、及びそれらの混合物等。

(17) β -(3,5-ジ-*t*-ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プロピオン酸のアミドの例

N,N'-ビス [3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒ

ドラジン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]トリメチレンジアミン、及びそれらの混合物等。

【0057】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート、トリデシル 3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ラウリル ステアリル 3,3'-チオジプロピオネート、ネオペンタンテトライルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート)等。

リン系酸化防止剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ジイソデシル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス (2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール ジホスファイト、トリスステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレンビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)

2-エチルヘキシル ホスファイト、2,2'-エチリデンビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フルオロ ホスファイト、ビス (2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル)

エチル ホスファイト、ビス (2,4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェニル) メチルホスファイト、2-(2,4,6-トリ-*t*-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1,3,2-オキサホスホリナン、2,2',2''-ニトリロ [トリエチル-トリス (3,3',5,5'-テトラ-*t*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル) ホスファイト、及びそれらの混合物等。

【0058】

紫外線吸収剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) サリシレート誘導体の例

フェニル サリシレート、4-*t*-ブチルフェニル サリシレート、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル 3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-*t*-オクチルフェニル サリシレート、ビス(4-*t*-ブチルベンゾイル)レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、ヘキサデシル 3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル 3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、及びそれらの混合物等。

(2) 2-ヒドロキシベンゾフェノン誘導体の例

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2,2', 4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、及びそれらの混合物等。

【 0 0 5 9 】

(3) 2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールの例

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-*s*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-*t*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[(3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5'-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[3'-*t*-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-(2-メトキシカルボニルエチル)フェニル]

ル] ベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル)フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ)カルボニルエチル]フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2- ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2-(3,5- ジ-t- ブチル-2- ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールおよび2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-[2-イソオクチルオキシカルボニルエチル)フェニル] ベンゾトリアゾールの混合物、2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、2,2'-メチレンビス[4-t-ブチル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、ポリ(3~11)(エチレングリコール)と2-[3'-t-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-[2-メトキシカルボニルエチル)フェニル] ベンゾトリアゾールとの縮合物、ポリ(3~11)(エチレングリコール)とメチル 3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとの縮合物、2-エチルヘキシル 3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、オクチル 3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、メチル 3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート、3-[3-t-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸、及びそれらの混合物等。

【0060】

光安定剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) ヒンダードアミン系光安定剤の例

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) スクシネート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラ

メチル-4- ピペリジル) セバケート、ビス(1,2,2,6,6- ペンタメチル-4-ピペリ
 ジル) 2-(3,5-ジ-*t*- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビ
 ス(1- アクロイル-2,2,6,6- テトラメチル-4- ピペリジル) 2,2-ビス(3,5- ジ-
t- ブチル-4- ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1,2,2,6,6-ペン
 タメチル-4- ピペリジル デカンジオエート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリ
 ジル メタクリレート、4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4- ヒドロキシフェニル)プロピ
 オニルオキシ]-1-[2-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル
 オキシ)エチル]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2,2,6,6-テト
 ラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピ
 オンアミド、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1,2,3,4-ブタ
 ンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル
) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸
 と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合
 エステル化物、

【 0 0 6 1 】

1,2,3,4-ブタンテトラボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよ
 び1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と
 1,2,2,6,6-ペンタメチル-4- ピペリジノールおよび3、9-ビス(2- ヒドロキシ-1
 ,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10- テトラオキサスピロ [5・5] ウンデカンとの混合
 エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピ
 ペリジノールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テ
 トラオキサスピロ [5・5] ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチル サクシネ
 ートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン
 との重縮合物、ポリ [(6-モルホリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-
 テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-
 ピペリジル)イミノ)]、ポリ [(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-ト
 リアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ)ヘキサメチ
 レン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ))、N,N'-ビス(2,2,6,6-テト
 ラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジブロモエタンとの重縮

合物、N,N',4,7-テトラキス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4-トリス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4,7-テトラキス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、N,N',4-トリス[4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-4,7-ジアザデカン-1,10-ジアミン、及びそれらの混合物等。

【 0 0 6 2 】

(2) アクリレート系光安定剤の例

エチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、イソオクチル α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、メチル α -カルボメトキシシンナメート、メチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナメート、ブチル α -シアノ- β -メチル-p-メトキシシンナメート、メチル α -カルボメトキシ-p-メトキシシンナメートおよびN-(β -カルボメトキシ- β -シアノビニル)-2-メチルインドリン、及びそれらの混合物等。

(3) ニッケル系光安定剤の例

2,2'-チオビス-[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]のニッケル錯体、ニッケルジブチルジチオカルバメート、モノアルキルエステルのニッケル塩、ケトキシムのニッケル錯体、及びそれらの混合物等。

【 0 0 6 3 】

(4) オキサミド系光安定剤の例

4,4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2,2'-ジエトキシオキサニリド、2,2'-ジオクチルオキシ-5,5'-ジ-t-ブチルアニリド、2,2'-ジドデシルオキシ-5,5'-ジ-t-ブチルアニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N,N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサミド、2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エトシアニリド、2-エトキシ-5,4'-ジ-t-ブチル-2'-エチルオキサニリド、及びそれらの混合物等。

(5) 2-(2- ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン系光安定剤の例

2,4,6-トリス(2- ヒドロキシ-4- オクチルオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2- ヒドロキシ-4- オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4- ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2,4- ジヒドロキシフェニル-4,6- ビス(2,4- ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-プロピルオキシフェニル)-6-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4,6-ビス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロポキシ)フェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、及びそれらの混合物等。

【 0 0 6 4 】

また金属不活性化剤としては、例えば次のようなものが挙げられる。

N,N'-ジフェニルオキサミド、N-サリチラル-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-ビス(サリチロイル)ヒドラジン、N,N'-ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオニル)ヒドラジン、3-サリチロイルアミノ-1,2,4-トリアゾール、ビス(ベンジリデン)オキサリルジヒドラジド、オキサニリド、イソフタロイルジヒドラジド、セバコイルビスフェニルヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)オキサリルジヒドラジド、N,N'-ビス(サリチロイル)チオプロピオニルジヒドラジド、及びそれらの混合物等。

【 0 0 6 5 】

過酸化物スカベンジャーとしては、例えばβ-チオジプロピオン酸のエステル、メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、ジブチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩、ジオクタデシルジスルフィド、ペンタエリスリトール テトラキス(β-ドデシルメルカプト)プロピオネートおよびそれらの混合物等が挙げられる。

ポリアミド安定剤としては、例えばヨウ化物またはリン化合物の銅または2価のマンガン塩およびそれらの混合物等が挙げられる。

ヒドロキシアミンとしては、例えばN,N-ジベンジルヒドロキシアミン、N,N-ジエチルヒドロキシアミン、N,N-ジオクチルヒドロキシアミン、N,N-ジラウリルヒドロキシアミン、N,N-ジテトラデシルヒドロキシアミン、N,N-ジヘキサデシルヒドロキシアミン、N,N-ジオクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘキサデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミン、N-ヘプタデシル-N-オクタデシルヒドロキシアミン、及びそれらの混合物等が挙げられる。

中和剤としては、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ハイドロタルサイト（塩基性マグネシウム・アルミニウム・ヒドロキシ・カーボネート・ハイドレード）、メラミン、アミン、ポリアミド、ポリウレタン、及びそれらの混合物等が挙げられる。

滑剤としては、例えばパラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8～22の高級脂肪族酸、炭素数8～22の高級脂肪族酸金属（Al、Ca、Mg、Zn）塩、炭素数8～22の脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4～22の高級脂肪酸と炭素数4～18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8～22の高級脂肪族アマイド、シリコン油、ロジン誘導体などが挙げられる。

【0066】

造核剤としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

ナトリウム 2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスフェート、
 [リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)] ジヒドロオキシ
 アルミニウム、ビス [リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)]
 ヒドロオキシアルミニウム、トリス [リン酸-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-
 ブチルフェニル)] アルミニウム、ナトリウム ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ホ
 スフェート、安息香酸ナトリウム等の安息香酸金属塩、*p*-*t*-ブチル安息香酸ア
 ルミニウム、1,3:2,4-ビス(0-ベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-メ
 チルベンジリデン)ソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-エチルベンジリデン)ソル
 ビトール、1,3-0-3,4-ジメチルベンジリデン-2,4-0-ベンジリデンソルビトール
 、1,3-0-ベンジリデン-2,4-0-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、1,3:2,4
 -ビス(0-3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-0-*p*-クロロベンジリデ
 ン-2,4-0-3,4-ジメチルベンジリデンソルビトール、1,3-0-3,4-ジメチルベンジ

リデン-2,4-0-p-クロロベンジリデンソルビトール、1,3:2,4-ビス(0-p-クロロベンジリデン)ソルビトール、及びそれらの混合物等。

充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、珪酸塩、ガラス繊維、アスベスト、タルク、ガオリン、マイカ、硫酸バリウム、カーボンブラック、カーボンファイバー、ゼオライト、及びそれらの混合物等が挙げられる。

【0067】

これらの添加剤のうち好ましく用いられるものは、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、過酸化物スカベンジャーおよび中和剤である。

特に好ましいフェノール系酸化防止剤としては以下の化合物が挙げられ、これらの化合物は2種以上混合して使用し得る。

2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール、2,4-ジ-ジオクチルチオメチル-6-メチルフェノール、2,2'-チオビス(6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(6-t-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、エチレングリコールビス[3,3-ビス-3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル]ブチレート]、2-t-ブチル-6-(3'-t-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-t-ペンチル-6-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ペンチルフェニル)エチル]フェニルアクリレート、

【0068】

2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-フェノキシ)-1,3,5-トリアジン、トリス(4

-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、トリス[2-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシシンナモイルオキシ)エチル]イソシアヌレート、ジエチル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジ-n-オクタデシル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエステルのカルシウム塩、n-オクタデシル 3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ネオペンタンテトライルテトラキス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、チオジエチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,6-ジオキサオクタメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシシンナメート)、トリエチレングリコール・ビス(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルシンナメート)、3,9-ビス[2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N,N'-ビス[3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヘキサメチレンジアミン等。

【 0 0 6 9 】

特に好ましいリン系酸化防止剤としては以下のものが挙げられ、これらは2種以上の混合物として使用し得る。

トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリル ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール ジホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ジフェニレンジホスホナイト、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル) 2-エチルヘキシル ホスファイト、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル) フルオロ ホスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチル-6-メチルフェニル) エチルホスファイト、2-(2,4,6-トリ-

t-ブチルフェニル)-5-エチル-5-ブチル-1,3,2-オキサホスホリナン、2,2',2''-ニトリロ [トリエチル-トリス(3,3',5,5'-テトラ-t-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル) ホスファイト等。

【0070】

特に好ましい紫外線吸収剤としては以下のものが挙げられ、これらは2種以上混合して使用し得る。

フェニル サリシレート、4-t-ブチルフェニル サリシレート、2,4-ジ-t-ブチルフェニル 3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、4-t-オクチルフェニル サリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(5'-t-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-s-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-t-アミル-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールなど。

【0071】

特に好ましい光安定剤としては以下のものが挙げられ、これらは2種以上混合して使用し得る。

ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(N-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-

4-ピペリジル) 2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(1-アクロイル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) 2,2-ビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-ブチルマロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) スクシネート、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル メタクリレート、4-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-1-[2-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル]-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-メチル-2-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) アミノ-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) プロピオンアミド、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、

【 0 0 7 2 】

テトラキス(1,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) 1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび1-トリデカノールとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5・5] ウンデカンとの混合エステル化物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールおよび3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5・5] ウンデカンとの混合エステル化物、ジメチル サクシネートと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルホリノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ) ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ)]、ポリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ) ヘキサメチレン((2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ))など。

【 0 0 7 3 】

亜リン酸エステル類 (I)、あるいは必要に応じて使用されるその他の添加剤

を有機材料に配合するにあたっては、均質な混合物を得るための公知のあらゆる方法および装置を用いることができる。例えば有機材料が固体ポリマーである場合は、亜リン酸エステル類（I）あるいはさらにその他の添加剤を、その固体ポリマーに直接ドライブレンドすることもできるし、また亜リン酸エステル化合物あるいはさらにその他の添加剤をマスターバッチの形で、固体ポリマーに配合することもできる。有機材料が液状ポリマーである場合はその他、重合途中あるいは重合直後のポリマー溶液に、亜リン酸エステル類（I）あるいはさらにその他の添加剤の溶液または分散液の形で配合することもできる。一方、有機材料が油などの液体である場合は、亜リン酸エステル類（I）あるいはさらにその他の添加剤を直接添加して溶解させることもできるし、また亜リン酸エステル類（I）あるいはさらにその他の添加剤を液状媒体に溶解または懸濁させた状態で添加することもできる。

【 0 0 7 4 】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

実施例 1

ビス[4-[[2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f] [1,3,2] ジオキサホスフェピン-6-イル] オキシ] フェニル] スルフィド（化合物 1）の製造

【 0 0 7 6 】

温度計、攪拌装置及び冷却管を備えたフラスコに、窒素気流下、10.0gの3,3', 5,5'-テトラ-*t*-ブチルピフェニル-2,2'-ジオール、110mlのトルエンを仕込んだ後、攪拌条件下に3.5gの三塩化リンを加え、次いで6.4gのトリエチルアミンを加えて、80℃で2時間保温した。

室温まで冷却後、2.7gのビス(4-ヒドロキシジフェニル)スルフィドを加え、次いで3.8gのトリエチルアミンを加え、80℃で2時間保温した。

次に室温まで冷却した後、生成したトリエチルアミンの塩酸塩を濾過、洗浄した。濾洗液を濃縮した後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、10

.1gの白色結晶を得た。

質量分析値 (FD-MS) : $m/z = 1094$

【0077】

実施例 2

ビス[4-[[2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イル]オキシ]フェニル]エーテル(化合物2)の製造

【0078】

ビス(4-ヒドロキシジフェニル)スルフィドの代わりに、2.5gの4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルを用いる以外は、実施例1に準拠して操作し、7.3gの白色結晶を得た。

質量分析値 (FD-MS) : $m/z = 1079$

【0079】

実施例 3

ビス[4-[[2,4,8,10-テトラキス(1,1-ジメチルエチル)ジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサホスフェピン-6-イル]オキシ]フェニル]スルホン(化合物3)の製造

【0080】

ビス(4-ヒドロキシジフェニル)スルフィドの代わりに4.7gのビス(4-ヒドロキシジフェニル)スルホンを用いる以外は実施例1に準拠して操作し、7.0gの白色結晶を得た。

質量分析値 (FD-MS) : $m/z = 1126$

【0081】

実施例 4

ポリカーボネートの着色性試験

【0082】

〔配 合〕

ポリカーボネート 100 重量部

供試安定剤 0.05 重量部

化-1 : 化合物1 (実施例1で製造)

化-2 : 化合物2 (実施例2で製造)

化-3 : 化合物3 (実施例3で製造)

P-1 : 3-(3,4-ジメチルフェニル)-5,7-ジ-*t*-ブチル-3H-ベンゾフラン-2-オンと、*n*-オクタデシル 3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートと、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトとの混合物 (但し、重量比は15 : 42.5 : 42.5)

【0083】

30mmφの一軸押出機を用い、上記配合物を340℃で溶融混練してペレット化した。得られたペレットのYI (イエローネス・インデックス) 値を色差計により測定して、結果を下表1に示した。YI値が低いほど、着色防止性能に優れることを意味する。

【0084】

【表1】

	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
供試化合物	化-1	化-2	化-3	—	P-1
着色性	0.2	-0.1	0.6	1.8	1.0

【0085】

【発明の効果】

本発明の亜リン酸エステル類(I)は、ポリオレフィンやエンジニアリングプラスチック等の熱可塑性樹脂を含む各種有機材料の安定剤として優れた性能を有し、この化合物を含有せしめた有機材料は製造時、加工時及び使用時の着色が防止される。

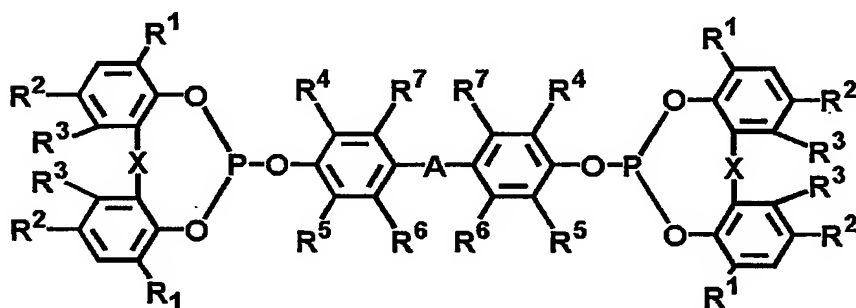
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 それ自身加水分解されにくく、有機材料に配合した際に該有機材料の耐熱性を向上せしめる亜リン酸エステル類の提供。

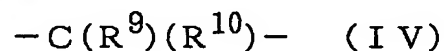
【解決手段】 式（I）で示される亜リン酸エステル類。

【化1】



（I）

【式中、 R^1 、 R^2 、及び $R^4 \sim R^7$ は水素、アルキル、シクロアルキル、アルキルシクロアルキル等、 R^3 は水素、アルキル、Xは単結合、硫黄等、Aは単結合、酸素、硫黄、スルホニル、カルボニル、フェニル、式（IV）



（ R^9 、 R^{10} は水素、フェニル等を表す）

で示される基、二環炭化水素型モノテルペン残基等を表す。]

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.